

POLYSACCHARIDE COMPOUND AND PROTEIN COMPOUND CONTAINING ORGANOPOLYSILOXANE

Patent number: JP7070204
Publication date: 1995-03-14
Inventor: TAKIZAWA MASAHIRO; SHIMIZU YOSHIO
Applicant: LION CORP
Classification:
- **international:** C08B15/00; A61K7/00; A61K7/04; A61K7/06;
C08B30/00; C08B37/00; A61K7/48
- **european:**
Application number: JP19940075368 19940322
Priority number(s): JP19940075368 19940322; JP19930187185 19930630

[Report a data error here](#)

Abstract of JP7070204

PURPOSE:To obtain a compound which comprises the main chain of a polysaccharide compound or a protein compound and the side chain of an organopolysiloxane and can be used as a skin cosmetic because of its high biodegradability, high safe guard for human bodies and good environmental assimilation. **CONSTITUTION:**This organopolysiloxane-containing polysaccharide compound or protein compound comprises a main chain composed of a polysaccharide compound or protein compound and a side chain composed of an organopolysiloxane. The organopolysiloxane is represented by the formula (A is a divalent group; B is a divalent aliphatic group; R<1>, R<5> are each an aliphatic group, an aromatic group; (p) is 0, 1; (m) is 0, 1; (n) is an integer of 5 to 500). The organopolysiloxane-containing compounds are used in cosmetics as a coating film-forming agent.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-70204

(43) 公開日 平成7年(1995)3月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 B 15/00		7433-4C		
A 6 1 K 7/00	J			
	K			
	E			
7/04				

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-75368	(71) 出願人	000006769 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号
(22) 出願日	平成6年(1994)3月22日	(72) 発明者	滝沢 正博 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平5-187185	(72) 発明者	清水 喜雄 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内
(32) 優先日	平5(1993)6月30日	(74) 代理人	弁理士 池浦 敏明 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 オルガノポリシロキサンを含有する多糖化合物及び蛋白質化合物

(57) 【要約】

【目的】 生分解性に優れると共に、人体に対する安全性も高いオルガノポリシロキサン含有高分子及びそれを含む化粧料を提供すること。

【構成】 多糖化合物からなる主鎖と、オルガノポリシロキサンからなる側鎖とから構成され、オルガノポリシロキサンの含有率が0.01~50重量%であることを特徴とするオルガノポリシロキサン含有多糖化合物。蛋白質化合物からなる主鎖と、オルガノポリシロキサンからなる側鎖とから構成され、オルガノポリシロキサンの含有率が0.01~50重量%であることを特徴とするオルガノポリシロキサン含有蛋白質化合物。前記多糖化合物又は蛋白質化合物を含む化粧料。

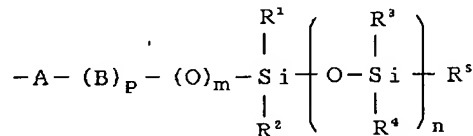
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多糖化合物からなる主鎖と、オルガノポリシロキサンからなる側鎖とから構成されていることを特徴とするオルガノポリシロキサン含有多糖化合物。

【請求項2】 側鎖が、下記一般式で表されるオルガノポリシロキサン鎖であることを特徴とする請求項1に記載の多糖化合物。

【化1】

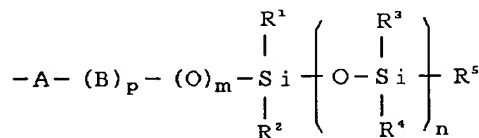


(式中、Aは2価結合基、Bは2価脂肪族基を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は同一でも異なってもよく、脂肪族基又は芳香族基を示し、pは0又は1、mは0又は1、nは5～500の整数を示す)

【請求項3】 蛋白質化合物からなる主鎖と、オルガノポリシロキサンからなる側鎖とから構成されていることを特徴とするオルガノポリシロキサン含有蛋白質化合物。

【請求項4】 側鎖が、下記一般式で表されるオルガノポリシロキサン鎖であることを特徴とする請求項3に記載の蛋白質化合物。

【化2】



(式中、Aは2価結合基、Bは2価脂肪族基を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は同一でも異なってもよく、脂肪族基又は芳香族基を示し、pは0又は1、mは0又は1、nは5～500の整数を示す)

【請求項5】 請求項1又は2の多糖化合物を被膜形成剤として含有する化粧料。

【請求項6】 請求項3又は4の蛋白質化合物を被膜形成剤として含有する化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、オルガノポリシロキサンを側鎖として含有する多糖化合物及び蛋白質化合物と、それらを含む化粧料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】オルガノポリシロキサンはオイル状を示し、撥水性、潤滑性、光沢付与性に優れると共にさらさらとした感触を示すために、毛髪化粧料や皮膚化粧料等に使用されている。しかし、このオルガノポリシロキサンの場合、前記のような使用上の有利な特性を有する反面、化粧料に対するその配合量が多くなるとベタツキを

2

生じるという問題がある。また、オルガノポリシロキサンから形成された被膜は極性溶媒への再溶解性が悪いために、その用途に限られるという問題もある。

【0003】オルガノポリシロキサンに見られるこれらの問題を解決するために、オルガノポリシロキサンを含むマクロモノマーを、ビニルピロリドンやアクリレート又はメタクリレート等のビニル化合物とラジカル共重合させて、共重合体として用いることが提案されている

(特開昭52-57337号公報、特開平2-25411号公報、特開平3-128311号公報、特開平3-170518号公報、特開平4-175318号公報、特開平4-36218号公報等)。しかし、これらの製品はいずれも合成高分子を基体とするものなので生分解性は期待できず、自然環境破壊の原因となる危険性がある上に、皮膚や粘膜及び毛髪等に対する安全性の点でも未だ不満足のものであった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、生分解性に優れると共に人体に対する安全性においても優れたオルガノポリシロキサン含有高分子、及びそれを含む化粧料を提供することをその課題とする。

【0005】

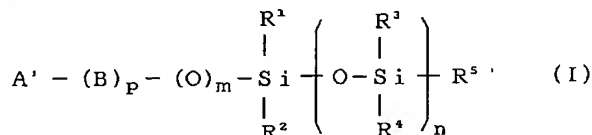
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明によれば、多糖化合物からなる主鎖とオルガノポリシロキサンからなる側鎖とから構成されていることを特徴とするオルガノポリシロキサン含有多糖化合物が提供される。また、本発明によれば、蛋白質化合物からなる主鎖とオルガノポリシロキサンからなる側鎖とから構成されていることを特徴とするオルガノポリシロキサン含有蛋白質化合物が提供される。さらに、本発明によれば、前記多糖化合物又は蛋白質化合物を含む化粧料が提供される。

【0006】以下、本発明のオルガノポリシロキサンを含有する多糖化合物及び蛋白質化合物について詳述する。

(オルガノポリシロキサン含有多糖化合物)多糖化合物としては、従来公知の各種のもの、例えば、セルロース、ヘミセルロース等の木質系多糖類；アラビアガム、トラガカントガム、トロロアオイ等の植物粘質物；ペクチン、でんぷん、こんにゃく、マンナン等の果肉根茎由来の多糖類；グアーガム、ローカストビーンガム、タマリンドガム、クインスードガム等のマメ科多糖類；アルギン酸、カラギーナン、寒天等の海藻系多糖類；キサンタンガム、デキストラン、プルラン、レバン等の微生物系多糖類；キチン、キトサン、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸等の動物由来の多糖類；前記多糖類の水溶性誘導体、例えば、カルボキシメチル化、硫酸化、リン酸化、メチル化、エチレンオキシドやプロピレンオキシド等のアルキレンオキシド付加、アシル化、カチ

オン化、低分子化等の処理による各種誘導体；等を挙げることができる。これらの多糖化合物は、その多糖化合物の種類に応じて水酸基、カルボキシル基、アミノ基、イミノ等の反応基を1種又は2種以上含有する。多糖化合物の重量平均分子量は、通常、 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ 、好ましくは $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ である。

【0007】前記多糖化合物にオルガノポリシロキサン*



【0008】前記式中に示した符号は次のことを意味する。A'は、多糖化合物に対し直接又はスパーサー化合物を介して反応結合し得る反応基である。このような反応基としては、エポキシ基、イソシアネート基、ビニル基、ビニルエーテル基、ビニルエステル基、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、アミノ基、イミノ基、水酸基、メルカプト基、カルボキシル基等を挙げることができる。Bは、2価脂肪族基を示す。該脂肪族基としては、アルキレン基、主鎖中に酸素原子、窒素原子、イオウ原子等を持つアルキレン基、主鎖中にフェニレン基等のアリーレン基を含むアルキレン基、主鎖中にカルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基を含むアルキレン基等が挙げられる。また、脂肪族基の末端原子は、酸素、窒素、イオウ原子等のヘテロ原子であることができる。さらに、これらの脂肪族基はヒドロキシ基やアルコキシ基、アルキル基等を置換基として持つことができる。二価脂肪族基Bとしては以下のものを例示することができる。

【0009】

- 【化4】 (1) $-(CH_2)_x-$
 (2) $-(CH_2)_x-O-(CH_2)_y-$
 (3) $-NH-(CH_2)_x-$
 (4) $-(CH_2)_x-NR-(CH_2)_y-(NH)_b-(CH_2)_s-$
 (5) $-(CH_2)_s-(NR)_b-(CH_2)_v-C_6H_4-(CH_2)_w-$
 (6) $-(CH_2)_x-(NR)-CO-NR-C_6H_4-(CH_2)_p-$
 (7) $-CH_2-CH(OH)-(CH_2)_x-NR-L$
 (8) $-CH_2-CH(OH)-(CH_2)_x-O-L$
 (9) $-NR-CH_2-CH(OH)-L$
 (10) $-(CH_2)_x-(CH_2R^6)_b-O-CH_2-CH(OH)-L$
 (11) $-(CH_2)_x-OCO-(CH_2)_y-COO-CH_2-CH(OH)-L$
 (12) $-(CH_2-CH(R^6)-O)_x-(CH_2-CH(R^7)-O)_s-CH_2-CH(OH)-L$

前記した(1)～(12)の各式中、bは0又は1；pは1～8；sは0～12；vは0～12；wは0～12；xは1～12；yは1～12の整数を示す。R、R⁶、R⁷は水素又は炭素数1～12のアルキル基を示す。Lは式(1)～(6)の中から選ばれるいずれかの2価脂肪族基を示す。

【0010】前記一般式(I)中のR¹、R²、R³、R⁴

*からなる側鎖を導入するには、多糖化合物に直接又はスパーサー化合物を介して、オルガノポリシロキサン化合物を反応させればよい。オルガノポリシロキサン化合物は、その末端に反応基を有するもので、例えば、下記一般式(I)で表されるものを用いることができる。

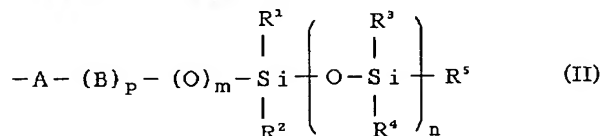
【化3】

及びR⁵は同一でも異なってもよく、脂肪族基や芳香族基を示す。脂肪族基には、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基等の低級アルキル基や低級アルコキシ基が包含される。芳香族基には、フェニル基、トリル基、ベンジル基、フェノキシ基、ベンジロキシ基等のアリール基、アリールアルキル基、アリールオキシ基、アリールアルコキシ基等が包含される。また、これらの置換基はアルキル基やアルコキシ基等の置換基を持っていてもよい。一般式(I)におけるpは0又は1；mは0又は1；nは5～500の整数を示す。

【0011】前記したオルガノポリシロキサン化合物は、その反応基A'を介して多糖化合物に反応結合させることができる。例えば、A'がエポキシ基やイソシアネート基等の活性水素に対して反応性を持つ基であれば、多糖化合物中に含まれている水酸基、カルボキシル基、アミノ基、イミノ等の反応基に結合する活性水素と反応させることで多糖化合物に結合させることができる。この場合の反応は、水中又は極性有機溶媒中で酸や塩基を触媒として行うことができる。A'がアミノ基やイミノ基等の塩基性反応基であれば、多糖化合物中に含まれるエポキシ基やイソシアネート基等との反応で、多糖化合物に結合させることができる。A'が水酸基、メルカプト基、カルボキシル基の場合には、多糖化合物中に含まれるカルボキシル基やエポキシ基、イソシアネート基、ハロゲン基、アルデヒド基等と反応させることで多糖化合物に結合させることができる。

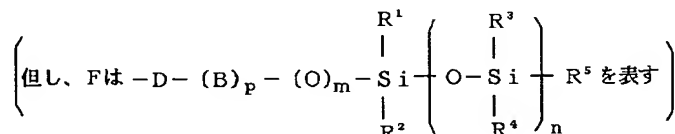
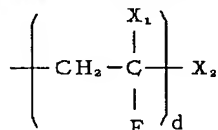
【0012】A'がビニル基、ビニルエーテル基、ビニルエステル基、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基等の重合性二重結合を有する反応基の場合は、グラフト共重合法により多糖化合物に反応結合させることができる。このグラフト共重合反応は、硝酸セリウムアンモニウム塩のようなセリウム塩を触媒として酸性条件下、20～60℃で行うことができる。このグラフト共重合反応については、「工業化学雑誌」64巻、213～218頁(1961年)に詳記されている。このグラフト共重合反応では、多糖化合物中から主に水素原子が引抜かれ、ここに重合性二重結合を有するオルガノシロキサン化合物がグラフト重合する。

【0013】オルガノポリシロキサン化合物と多糖化合物との反応生成物において、オルガノポリシロキサン化合物に非重合性の化合物〔一般式(I)において、A'が重合性2重結合を持たない反応基〕を用いた場合に*



式中、Aは前記一般式(I)における反応基A'由来の2価結合基であり、例えば、エポキシ基由来の結合基、イソシアネート基由来の結合基、アミノ基由来の結合基、イミノ基由来の結合基、水酸基由来の結合基、メルカプト基由来の結合基、カルボキシル基由来の結合基等である。

【0014】一般式(I)における反応基A'と一般式(II)における2価結合基Aとの関係についてさらに詳記すると、エポキシ基の場合は多糖化合物中の活性水素と反応して結合基： $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ が形成される。イソシアネート基の場合は多糖化合物中の活性水素と反応して結合基： $-\text{CONH}-$ が形成される。アミノ基の場合は多糖化合物中のエポキシ基、イソシアネート基、ハロゲン基、アルデヒド基等と反応して結合基： $-\text{NH}-$ が形成される。イミノ基の場合は多糖化合物※



前記式中、Dは重合性化合物から炭素-炭素2重結合部を除いた残基であり、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{Ph}-$ (Ph:フェニル基)等である。X₁は水素、アルキル基、 $-\text{COOR}$ (R:アルキル基)、フェニル基、シアノ基等である。X₂はラジカル重合反応の停止末端を示し、水素、水酸基、アルコキシ基、重合開始剤残基等である。dは1~300の整数を示す。B、R¹~R⁵、p、m及びnは前記一般式(I)に関して示したものと同じである。

【0016】前記重合開始剤残基を重合開始剤との関連で具体的に示すと次の通りである。

(1) 重合開始剤として、硫酸セリウム・アンモニウムや硝酸セリウム・アンモニウム等の金属塩を使う場合の

*は、下記一般式(II)で表されるオルガノポリシロキサン鎖が側鎖として多糖化合物に結合する。

【化5】

10 ※物中のエポキシ基、イソシアネート基、ハロゲン基、アルデヒド基等と反応して結合基： $-\text{NR}-$ (R:アルキル基)が形成される。水酸基の場合は多糖化合物中のカルボキシル基と反応して結合基： $-\text{O}-$ が形成される。メルカプト基の場合は多糖化合物中のエポキシ基、イソシアネート基、ハロゲン基、ビニル基等と反応して結合基： $-\text{S}-$ が形成される。

20 【0015】オルガノポリシロキサン化合物と多糖化合物との反応生成物において、オルガノポリシロキサン化合物にラジカル重合性化合物〔一般式(I)において、A'が重合性2重結合を含む反応基〕を用いた場合には、下記一般式(III)で表されるオルガノポリシロキサン鎖が側鎖として多糖化合物に結合する。

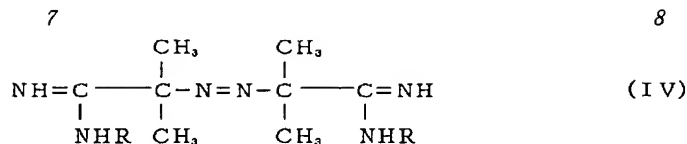
【化6】

重合開始反応は、酸化反応なので重合開始剤残基が生成物中に残らず、この場合のX₂は溶媒残基を示し、溶媒が水の場合は水素又は水酸基である。

40 (2) 重合開始剤として、過硫酸塩(M₂S₂O₈)とハロゲン化リチウム(LiX、X:Br、Cl、I等)との組合せ、又は過硫酸塩と酸性亜硫酸塩(MHSO₃、M:Na、K、NH₄等)との組合せを用いる場合には、重合開始剤残基X₂として前者では $-\text{SO}_4$ と $-\text{X}$ 、後者では $-\text{SO}_4$ と $-\text{SO}_3\text{H}$ を示す。

【0017】(3) 重合開始剤として、下記一般式(IV)で表されるものを使用する場合は、その重合開始剤残基X₂は下記一般式(V)で表される。

【化7】



(式中、Rは水素、低級アルキル基、ヒドロキシアルキル基、フェニル基、置換フェニル基等を示す) * 【化8】



【式中、Rは一般式 (IV) のRと同じ意味を有する】

【0018】多糖化合物にオルガノポリシロキサン化合物を反応結合させる場合、多糖化合物がオルガノポリシロキサン化合物と反応し易いように、あらかじめ多糖化合物に所望の反応基をスパーサー化合物を介して導入することができる。スパーサー化合物としては、多糖化合物に結合し得る反応基とオルガノポリシロキサン化合物の反応基と結合し得る反応基を有する化合物が用いられる。スパーサー化合物としては、例えば、エピクロロヒドリンやグリシドール、(メタ)アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ化合物；エチレンオキシドやプロピレンオキシド等のアルキレンオキシド；臭化シアン等のハロゲン化シアン；(メタ)アクリル酸クロライド等の重合性2重結合を持つ酸ハライド等が挙げられる。

【0019】スパーサー化合物にエピクロロヒドリンを用いる場合は、多糖化合物中の水酸基、カルボキシル基、アミノ基、スルホン基等の反応基に含まれる活性水素とエポキシ基又は塩素原子が反応し、塩素原子又はエポキシ基が多糖化合物に導入される。この場合、更にアミノ基、水酸基、メルカプト基等を分子内に2個以上有する第2のスパーサーを結合してもよい。このような第2スパーサー化合物の例としては、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキサメチレングリコール、エチレンメルカプタン、ヘキサメチレンメルカプタン、アミノエタノール等がある。グリシドールをスパーサー化合物にする場合は、多糖化合物中の活性水素とエポキシ基が反応して水酸基が導入される。

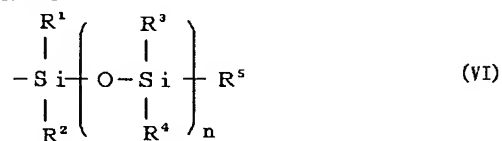
【0020】(メタ)アクリル酸グリシジルやアリルグリシジルエーテルをスパーサー化合物にする場合は、多糖化合物中の活性水素とそのエポキシ基が反応して、多糖化合物中に重合性2重結合が導入される。アルキレンオキシドをスパーサー化合物にする場合は、多糖化合物中のカルボキシル基、メルカプト基、アミノ基等とオキシラン環が反応して多糖化合物中に水酸基が導入される。ハロゲン化シアンをスパーサー化合物にする場合は、多糖化合物中の活性水素とスパーサー化合物のハロゲン原子が反応して、多糖化合物中にシアノ基が導入され、該シアノ基は加水分解によりカルボキシル基に変え

ることができる。重合性2重結合を持つ酸ハライドをスパーサー化合物にする場合は、多糖化合物中の活性水素とスパーサー化合物中のハロゲン原子が反応して、多糖化合物中に重合性2重結合が導入される。

【0021】前記のようにしてスパーサー化合物を介して導入された反応基は、多糖化合物による立体障害を受けないので、多糖化合物中に含まれる反応基よりも高い反応性を持っている。また、スパーサー化合物はオルガノポリシロキサン化合物よりも分子量の低いものであり、オルガノポリシロキサン化合物よりも容易に多糖化合物と反応する。そして、多糖化合物に導入された反応基は、その反応基と反応性を持つ反応基を末端に有するオルガノポリシロキサン化合物と反応させることにより、オルガノポリシロキサンからなる側鎖を持つ多糖化合物を得ることができる。多糖化合物中に導入された反応基が重合性2重結合の場合は、該2重結合に重合性2重結合を持つオルガノポリシロキサン化合物〔一般式 (I) におけるA'が重合性2重結合を有する反応基〕をラジカル共重合させることにより、多糖化合物にオルガノポリシロキサン鎖を導入することができる。この場合のラジカル重合反応は、従来公知の方法に従って行うことができる。

【0022】オルガノポリシロキサン鎖を持つ多糖化合物の重量平均分子量は、 $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ 、好ましくは $2 \times 10^3 \sim 2 \times 10^6$ である。また、この多糖化合物中に含まれるオルガノポリシロキサン鎖の含有率は、0.01～50重量%、好ましくは0.05～40重量%である。なお、オルガノポリシロキサン鎖の含有率は、下記一般式 (VI) で表されるオルガノポリシロキサンの含有率である。

【化9】



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 及びnは前記と同じ意味を有する)

【0023】(オルガノポリシロキサン含有蛋白質化合物)蛋白質化合物としては、ゼラチン、ニカワ、カゼイン、大豆タンパク、コラーゲン、ケラチン、フィブロイ

ン、アルブミン、プロタミン、グロブリン、プロラミン、グルテリン、ヒストン、糖蛋白質、リン又はリポ蛋白質、前記蛋白質化合物の水溶性誘導体、例えば、カルボキシメチル化、硫酸化、リン酸化、メチル化、エチレンオキシドやプロピレンオキシド等のアルキレンオキシド付加、アシル化、カチオン化、低分子化等の処理による誘導体等を挙げることができる。これらの蛋白質化合物は、その蛋白質化合物の種類に応じて、アミノ基、イミノ基、カルボキシル基、水酸基等を1種又は2種以上含有するものである。蛋白質化合物の重量平均分子量は、 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$ 、好ましくは $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ である。

【0024】前記蛋白質化合物にオルガノポリシロキサンからなる側鎖を導入するには、蛋白質化合物に直接又はスパーサー化合物を介してオルガノポリシロキサン化合物を反応させればよい。オルガノポリシロキサン化合物は末端に反応基を有するもので、前記一般式(1)で表されるものを用いることができる。前記一般式(1)で表されるオルガノポリシロキサン化合物は、反応基A'を介して蛋白質化合物に反応結合させることができる。この場合のオルガノポリシロキサン化合物を反応させる方法としては、前記した糖化合物にオルガノポリシロキサン化合物を反応させる場合と同じ方法を採用することができる。オルガノポリシロキサン鎖を有する蛋白質化合物の重量平均分子量は、 $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ 、好ましくは $2 \times 10^3 \sim 2 \times 10^6$ である。また、この蛋白質化合物中に含まれるオルガノポリシロキサンの含有率は、0.01～50重量%、好ましくは0.05～40重量%である。

【0025】本発明の化粧料は、前記したオルガノポリシロキサンを含有する多糖化合物や蛋白質化合物を被膜形成剤として含有するものである。そして、被膜形成剤の含有率は化粧料の種類に応じて変化するが、一般的には0.01～90重量%、好ましくは0.1～50重量%である。本発明の化粧料は、水ベース、エタノールベース、水/エタノールベース、水/多価アルコール(例えば、グリセリン、アルキレングリコール等)ベース、有機溶媒(酢酸エチル、酢酸ブチル、パラフィン、芳香族炭化水素等)ベース等にすることができる。また、化粧料の中には該化粧料の具体的な用途に応じて他の被膜形成剤、界面活性剤、脂肪酸、高級脂肪族アルコール、アルカノールアミン、増粘剤、粘度調節剤、PH調節剤、香料、着色料、防腐剤等の慣用成分を配合することができる。

【0026】

【発明の効果】本発明の前記オルガノポリシロキサン含有糖化合物及び蛋白質化合物は、良好な被膜形成性を持つと共にオルガノポリシロキサン特有の撥水性、潤滑性、光沢付与性を有し、しかもオルガノポリシロキサンにはない滑沢性(さらさら感、すべり性等)を持ち、そ

の上オルガノポリシロキサンの欠点である被膜のばさつき感がなく、化粧料用の被膜形成剤として好適なものである。また、天然物を基体としているために優れた生分解性を持ち、自然環境を損うようなこともない。本発明のオルガノポリシロキサン含有多糖化合物及び蛋白質化合物を含む化粧料には、シャンプー、リンス、トリートメント、コンディショナー、整髪料、トニック、ヘアスプレー等の毛髪化粧料；クリーム、ローション等の基礎化粧料；マニキュア、ペディキュア等の美爪料；ファンデーション、白粉、ほほ紅、アイシャドー、アイライナー、マスカラ、口紅等のメイクアップ化粧料；等がある。

【0027】本発明によるオルガノポリシロキサンを含有する多糖化合物や蛋白質化合物を含有する化粧料は、以下のような特徴を有する。

(1) リンスやヘアトリートメントに用いるとばさつきがなく、さらさらと流れるような感触を持つ上に滑らかな櫛通りのよい毛髪を与える。また、整髪料に用いる場合には、毛髪に対して滑らかさと耐水性(雨、湿気等によるヘアスタイルのくずれを防止する特性)を与えることができる。シャンプーとして用いる場合には、オルガノポリシロキサンに見られるような使用時のきしみが

ない。

(2) クリームやローション等の皮膚化粧料に用いる場合は皮膚に滑らかさと保水性を与える。また、皮膚刺激がなく安全に使用することができる。

(3) ネイルエナメル等の美爪料に用いる場合は爪に光沢と滑沢性を与える。

(4) アクリル系やビニル系等の合成系シリコーングラフトポリマーを化粧料に添加する際は、該化合物の特性を充分発揮させる為に該化合物を10重量%以上(好ましくは20重量%以上)加えねばならないが、本発明の化合物は0.5重量%未満の添加でも充分な添加効果が得られる。そのために、溶解性、溶液物性、溶液状態での使用感等では天然ポリマーの優れた特性を保ち、乾燥後の皮膜形成時にはシリコーン特有の優れた特性を発現させることも可能である。

【0028】

【実施例】次に、本発明を実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこの実施例によって限定されない。なお、以下の%は重量%を示す。

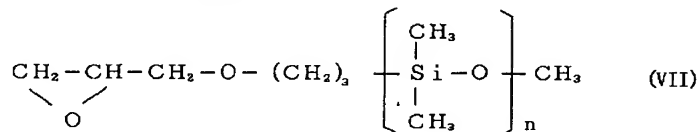
【0029】実施例1

カチオン化セルロース(ヒドロキシエチルセルロースにグリシジルトリメチルアンモニウムクロライドを付加反応させたもの)20gを水20g、水酸化ナトリウム0.3g、下記(VII)式で示されるオルガノポリシロキサン8g、及びイソプロピルアルコール(IPA)80gを含有する溶液中に分散させた。次に、この液を50℃に加熱して5時間攪拌して分散液を得、これを室温に冷却してからろ過して固形分を回収し、水180gに膨

11

潤・溶解後、中和した。この液にIPA:500ミリリットルを加えて高分子を析出させ、さらにこれをIPAで洗浄後乾燥させて、オルガノポリシロキサン基をセルロース中の水酸基を介してグラフト結合したカチオン化セルロースを得た。

【0030】このオルガノポリシロキサン含有カチオン*



分子量: 約10,000 (n=132)

【0031】実施例2

カチオン化セルロースの代りにヒドロキシエチルセルロースを用いた以外は、実施例1と同様にして実験を行った。ここに得られたオルガノポリシロキサン含有ヒドロキシエチルセルロースの重量平均分子量は約20万で、そのオルガノポリシロキサン含有率は5.0%であった。また、該化合物は水や50%エタノール水溶液に可溶であった。

【0032】実施例3

実施例1で示した(VII)式の化合物と同じ構造を持ち、その分子量が約5,000 (n=66)のオルガノポリシロキサン8gをIPA180gに溶解し、これに水20gと水酸化カリウム0.3gを混合した溶液にグアーガム20gを分散した。この分散液を70℃に加熱して3時間攪拌した。この液を実施例1に記載した方法と同様に処理して、オルガノポリシロキサンをグアーガム中の水酸基を介してグラフト結合させたグアーガムを得た。ここに得られたオルガノポリシロキサン含有グアーガムの重量平均分子量は約25万であり、そのオルガノポリシロキサン含有率は4.5%であった。また、該化合物は水や15%ラウリルポリオキシエチレン硫酸エステルナトリウム塩水溶液に可溶であった。

【0033】実施例4

カチオン化セルロースの代りにキトサン(重量平均分子量: 約10万、脱アセチル化度: 約50%)を使用し、オルガノポリシロキサンの使用量を15gとした以外は、実施例1と同様にして実験を行った。ここに得られたオルガノポリシロキサン含有キトサンの重量平均分子量は約12万であり、そのオルガノポリシロキサン含有率は15%であった。また、該化合物は水や15%ラウリルポリオキシエチレン硫酸エステルナトリウム塩水溶液に可溶であった。

【0034】実施例5

酸処理法で製造したゼラチン(重量平均分子量: 約15万、等電点pH: 7~9)20gと、水酸化ナトリウム0.5gを水50gに40℃で溶解し、これを実施例1で示したオルガノポリシロキサン10gを含む40℃の

12

*化セルロースの重量平均分子量は約15万であり、そのオルガノポリシロキサン含有率は2.1%であった。また、該化合物は水や50%エタノール水溶液に可溶であった。

【化10】

IPA溶液200ml中に分散させた。該分散液を50℃に昇温して7時間攪拌後に室温まで冷却後、中和し、静置して上層のIPA相を除去した。これに水50gを混合し、IPA500ミリリットルを加えて高分子を再沈した。この再沈操作を2回繰り返してからIPAで洗浄後乾燥し、オルガノポリシロキサン基をアミノ基を介してグラフト結合させたゼラチンを得た。該オルガノポリシロキサン含有ゼラチンの重量平均分子量は約17万であり、そのオルガノポリシロキサン含有率は11%であった。また、該化合物はエタノールに可溶な上に、35℃以下の温度でも水中でゲル化せずに溶解する性質を示した。従って、このものは非ゲル性ゼラチンとして有用である。

【0035】実施例6

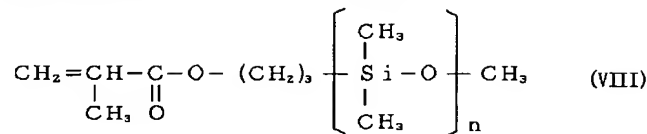
ゼラチンの代りに加水分解コラーゲン(重量平均分子量: 約15,000、等電点pH: 7~9)を使用し、オルガノポリシロキサンとして実施例1で示した(VII)式の化合物と同じ構造を持ち、その分子量が約1,000 (n=13)のものをを用いた以外は、実施例5と同様にして実験を行った。ここに得られたオルガノポリシロキサン含有コラーゲンの重量平均分子量は約17,000であり、そのオルガノポリシロキサン含有率は10重量%であった。また、該化合物は水溶性及び5%エタノール水溶液に可溶性を示した。

【0036】実施例7

ヒドロキシプロピルセルロース10g、硝酸セリウムアンモニウム塩0.6g及び0.1N硝酸25ミリリットルを水100gに混合・溶解させた。この溶液に窒素ガスを吹き込みながら下記(VIII)式で示されるポリシロキサン1.0gを分散し、35℃で5時間攪拌した。室温に冷却後、反応液をアセトン3リットル中に添加して高分子を析出させた。沈殿をアセトン及びIPAで洗浄後乾燥して、オルガノポリシロキサン基をグラフト結合したヒドロキシプロピルセルロースを得た。該オルガノポリシロキサン含有ヒドロキシプロピルセルロースの重量平均分子量は約100万であり、そのオルガノポリシロキサン含有率は8%であった。また、該化合物は水や5

0%エタノール水溶液に可溶性を示した。

* * 【化11】



分子量：約1,000 (n=12)

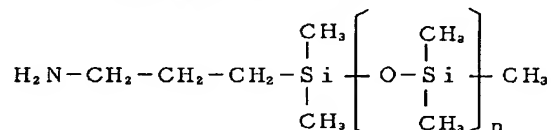
【0037】実施例8

セルロース20g、水酸化ナトリウム9g及び水15gを混合し、アルカリセルロース混合体を調製した。次に、これにイソプロパノール (IPA) 120gとエピクロルヒドリン20gを加えて60℃で2時間攪拌した。この混合物を室温に冷却後、デカンテーションによって該混合物に含まれる固形分をIPAで洗浄した。このような方法で、セルロース分子中の水酸基とエピクロルヒドリン分子中の塩素原子及び一部のエポキシ基が反応し、分子中に反応活性基としてエポキシ基、部分的に※

※塩素原子を有するセルロースを合成した。次に、この固形分に水30g、IPA120g及び下記構造のオルガノポリシロキサン (化合物A~H) 6gを加えて50℃で5時間攪拌した。この反応液を室温に冷却後、濾過により固形分を回収してIPAで洗浄後に乾燥した。このようにして、オルガノポリシロキサン基をスパーサー化合物を介してセルロース中の水酸基にグラフト結合させた生成物の分子量等を表1に示す。

【0038】(1) 化合物A

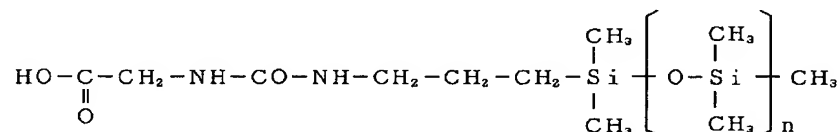
【化12】



分子量：約10,000 (n=133)

(2) 化合物B

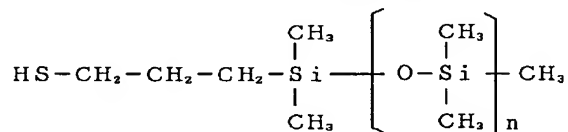
★ ★ 【化13】



分子量：約20,000 (n=270)

【0039】(3) 化合物C

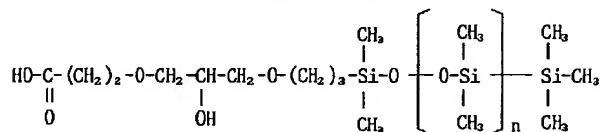
☆ ☆ 【化14】



分子量：約30,000 (n=400)

(4) 化合物D

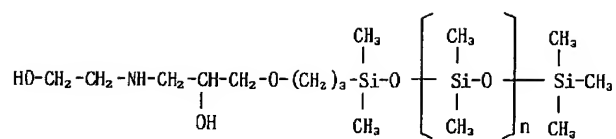
◆ ◆ 【化15】



分子量：約5,000 (n=63)

【0040】(5) 化合物E

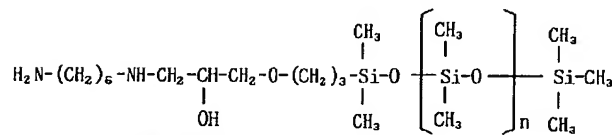
【化16】



分子量：約15,000 (n=200)

(6) 化合物F

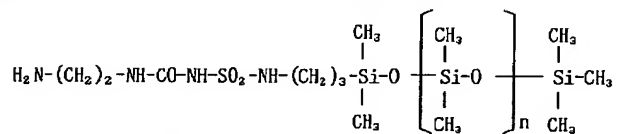
* * 【化17】



分子量：約37,000 (n=500)

【0041】(7) 化合物G

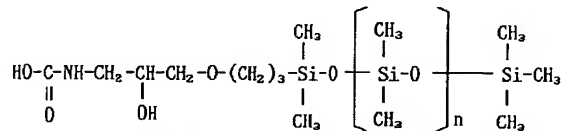
※ ※ 【化18】



分子量：約30,000 (n=400)

(8) 化合物H

★ ★ 【化19】



分子量：約20,000 (n=265)

【0042】

【表1】

実験 No.	オルガノポリ シロキサン化 合物	生 成 物	
		重量平均分子量	オルガノポリシロキサン含有率 (%)
1	化合物A	18万	17
2	化合物B	18万	15
3	化合物C	17万	13
4	化合物D	17万	14
5	化合物E	18万	13
6	化合物F	18万	15
7	化合物G	17万	13
8	化合物H	17万	12

【0043】

実施例9 (シャンプー組成物)

オルガノポリシロキサン含有カチオン化セルロース (実施例1で製造した化合物)	1.0%
ラウリルポリオキシエチレン硫酸エステルナトリウム塩	15.0
ラウロイルジエタノールアミド	3.0
ポリエチレングリコール	1.0
香料	0.5
精製水	適量

合 計	100.0
-----	-------

【0044】

実施例10 (リンス)

オルガノポリシロキサン含有加水分解コラーゲン (実施例6で製造した化合物)	0.5%
オルガノポリシロキサン含有ヒドロキシエチルセルロース (実施例2で製造した化合物)	0.3
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	2.0
プロピレングリコール	10.0
香料	0.5
精製水	適量

合 計	100.0
-----	-------

【0045】

実施例11 (ブロー剤)

オルガノポリシロキサン含有カチオン化セルロース (実施例1で製造した化合物)	0.5%
---	------

19	20
エタノール	10.0
香料	0.1
精製水	適量
合 計	100.0
【0046】	
実施例12 (フォーム剤)	
オルガノポリシロキサン含有ゼラチン (実施例5で製造した化合物)	3.0%
オルガノポリシロキサン含有グアーガム (実施例3で製造した化合物)	0.1
非イオン界面活性剤 (ソフタノール90、日本触媒製)	1.0
エタノール	8.0
香料	0.5
精製水	適量
液化石油ガス	8.0
合 計	100.0
【0047】	
実施例13 (ネイルエナメル)	
オルガノポリシロキサン含有ヒドロキシプロピルセルロース (実施例7で製造した化合物)	10.0%
エタノール	50.0
着色顔料	微量
精製水	適量
合 計	100.0
【0048】	
実施例14 (スキンローション)	
オルガノポリシロキサン含有キトサン (実施例4で製造した化合物)	0.3%
セタノール	1.0
スクワラン	10.0
オルガノポリシロキサン硬化ひまし油 (E010モル)	1.5
モノステアリン酸ショ糖エステル	0.5
プロピレングリコール	3.0
エタノール	2.0
香料	0.1
精製水	適量
合 計	100.0

【0049】実施例15

実施例9～実施例14に組成を示した各化粧品と、その各化粧品に対応する比較用化粧品とについて性能評価を行った。この場合、比較用化粧品は対応する各実施例で使ったオルガノポリシロキサン含有高分子に代えて、オルガノポリシロキサン化合物を反応結合させる前の化合物(多糖化合物又は蛋白質化合物)を配合した以外は、対応する各実施例と同一の成分組成を有する化粧品である。実施例9～実施例14に組成を示した本発明の化粧

料と比較用化粧料の性能比較は、本発明の化粧料と対応する比較用の化粧料を対にして以下に示す評価基準で官能評価法により行った。その結果を表2に示す。

(評価基準)

○：本発明品の方が優れている

△：本発明品と比較品とは同等

×：比較品の方が優れている

【0050】

【表2】

化粧料	すすぎ時の きしみの無さ	糊通り 性	さらさら 感	べたつき の無さ	滑り性、 なめらかさ
実施例9	○	○	○	-	-
＃ 10	-	○	○	-	-
＃ 11	-	○	○	-	-
＃ 12	-	-	-	○	○
＃ 13	-	-	-	-	○
＃ 14	-	-	-	○	○

【0051】実施例16

ヒドロキシエチルセルロースに、グリシジルトリメチルアンモニウムクロライドを付加反応させて得られるカチオン化セルロース20gを、ジメチルスルホキシド380gに溶解し、これに水酸化ナトリウム0.3gと実施例1で使用したものと同一構造のポリシロキサン〔前記(VII)式の構造でnが132、分子量が約10,000のポリシロキサン〕8.5gを混合後、70℃で5時間撹拌した。この混合液を室温に冷却し、希塩酸で中和してからIPA約2リットルと混合し、析出した固形分をIPAで洗浄後に乾燥させた。このようにして、オルガノポリシロキサン基をカチオン化セルロース中の水酸基を介してグラフト結合したカチオン化セルロースを得た。このオルガノポリシロキサン含有カチオン化セルロースの重量平均分子量は約15万で、そのオルガノポリシロキサン含有率は0.4%であった。

【0052】実施例17

グァーガムに、グリシジルトリメチルアンモニウムクロライドを付加反応させて得られるカチオン化グァーガム20gと、水酸化ナトリウム0.3gを80%IPA水溶液105gに分散後、実施例1で使用したものと同一構造で分子量が約30,000(n=403)のポリシロキサン0.5gを混合し、50℃で2時間撹拌した。この混合液を室温に冷却し、希塩酸で中和してからろ過により液体を除き、固形分をIPA約100ミリリットルで5回洗浄後に乾燥させた。このようにして、オルガノポリシロキサン基を、グァーガム中の水酸基を介してグラフト結合させたオルガノポリシロキサン含有グァーガムを得た。このオルガノポリシロキサン含有グァーガムの平均分子量は約25万であり、そのオルガノポリシロキサン含有率は0.05%であった。

【0053】実施例18

ヒドロキシエチルセルロース20gと水酸化カリウム0.5gを80%IPA水溶液100gと混合し、実施

例1で使用したポリシロキサンと同じ構造で分子量約5,000(n=65)のポリシロキサン0.8gを加え、50℃で3時間撹拌した。生成した液を実施例17に記載した方法と同じ方法で分離・精製し、オルガノポリシロキサン基を側鎖に持つオルガノポリシロキサン含有ヒドロキシエチルセルロースを得た。このポリマーの重量平均分子量は約70,000であり、そのオルガノポリシロキサン含有率は0.2%であった。

【0054】実施例19

酸処理ゼラチン60gと水酸化ナトリウム1.5gを30%IPA水溶液に溶解し、これに実施例16で使用したものと同一ポリシロキサン3gを加えて50℃で5時間撹拌した。この液を室温に冷却してから希塩酸で中和し、さらにIPA約1リットルと混合して高分子を析出させた。この析出物をIPAとヘキサンで洗浄してから乾燥し、オルガノポリシロキサン基を側鎖に持つオルガノポリシロキサン含有ゼラチンを得た。このポリマーの重量平均分子量は約20万で、そのオルガノポリシロキサン含有率は0.3%であった。該ポリマーの水溶液は冷却するとゲル化するゼラチン本来の水溶液物性を保有していた。

【0055】実施例20

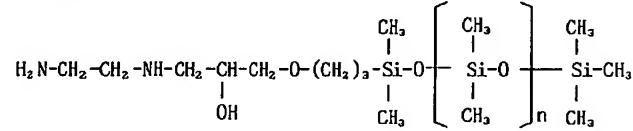
セルロース20gと水酸化ナトリウム6g、水13g及びIPA120gを混合して、アルカリーセルロース混合体を調製した。これにエピクロルヒドリン2gを加えて70℃で2時間撹拌後、室温に冷却してからデカンテーションによって該混合物に含まれる固形分をIPAで洗浄した。このような方法により、セルロース分子中の水酸基とエピクロルヒドリン分子中の主に塩素原子、部分的にエポキシ基が反応し、分子中に反応活性基としてエポキシ基、部分的に塩素原子を有するセルロースを合成した。次に、この固形分に水30g、IPA120g及び下記化合物I~Kに示される構造のオルガノポリシロキサン0.2gを加え、50℃で7時間撹拌した。こ

の反応液を室温に冷却してから希塩酸で中和し、固形分を炉別・回収して IPA で洗浄後に乾燥した。このようにして、オルガノポリシロキサン基を、スパーサー化合物を介してセルロース中の水酸基にグラフト結合させた*

* 反応生成物の分子量及びオルガノポリシロキサン含有率を表 3 に示す。

【0056】 (1) 化合物 I

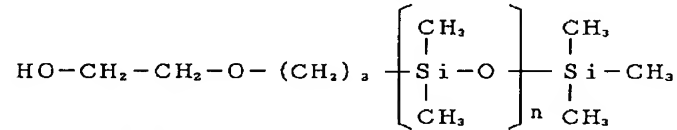
【化 20】



分子量：約 10,000 (n=132)

(2) 化合物 J

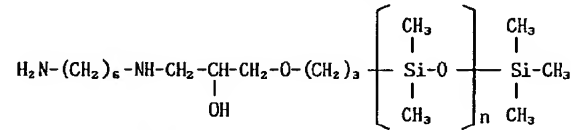
※ ※ 【化 21】



分子量：約 5,000 (n=65)

(3) 化合物 K

★ ★ 【化 22】



分子量：約 20,000 (n=266)

【0057】

【表 3】

オルガノポリシロキサン化合物	生成物	
	重量平均分子量	オルガノポリシロキサン含有率 (%)
化合物 I	16 万	0.4
化合物 J	16 万	0.4
化合物 K	16 万	0.3

【0058】

実施例 21 (サンプル組成物)

オルガノポリシロキサン含有カチオン化セルロース 1.0%

(実施例 16 で製造した化合物)

ラウリルポリオキシエチレン硫酸エステルナトリウム塩 15.0

ラウロイルジエタノールアミド 3.5

ポリエチレングリコール 1.0

プロピレングリコール 1.0

香料 0.3

精製水 適量

合 計 100.0

【0059】

25	26
実施例22 (リンス)	
オルガノポリシロキサン含有ヒドロキシエチルセルロース (実施例18で製造した化合物)	0.3%
オルガノポリシロキサン含有グァーガム (実施例17で製造した化合物)	0.2
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	2.0
プロピレングリコール	10.0
香料	0.5
精製水	適量
合 計	100.0

【0060】

実施例23 (ヘアトリートメント)	
オルガノポリシロキサン含有ヒドロキシエチルセルロース (実施例18で製造した化合物)	0.5%
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	0.5
エタノール	40.0
香料	0.3
精製水	適量
合 計	100.0

【0061】

実施例24 (ヘアフォーム)	
オルガノポリシロキサン含有カチオン化セルロース (実施例16で製造した化合物)	2.0%
オルガノポリシロキサン含有セルロース (化合物Iを使って実施例20で製造した化合物)	1.0%
ジプロピレングリコール	6.0
エチルアルコール	14.0
ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油	1.0
香料	0.5
精製水	適量
液化石油ガス	10.0
合 計	100.0

【0062】

実施例25 (スキンローション)	
オルガノポリシロキサン含有ゼラチン (実施例19で製造した化合物)	0.2%
セチルアルコール	1.0%
ミツロウ	0.5
ワセリン	2.0
スクワラン	6.0
エタノール	6.0
グリセリン	5.0
プロピレングリコール	3.0
ポリオキシエチレン(E010セル)モノレイン酸エステル	1.0
グリセロールモノステアリン酸エステル	1.0
香料	0.2

27
精製水

28
適 量

合 計

100.0

【0063】実施例26

実施例21～25に組成を示した各化粧品と、その化粧品に対応する比較化粧品とについて性能評価を行った。この場合、比較化粧品は対応する各実施例で使ったオルガノポリシロキサン含有高分子に代えて、オルガノポリシロキサン化合物を反応結合させる前の化合物（多糖化合物又は蛋白質化合物）を配合した以外は、対応する各実施例と同一の成分組成を有する化粧品である。実施例21～25に組成を示した本発明の化粧品と比較用化粧

料との性能比較は、本発明の化粧品と対応する比較用の化粧品を対にして、以下に示す評価基準で官能評価法により行った。その結果を表4に示す。

（評価基準）

○：本発明品の方が優れている

△：本発明品と比較品は同等

×：比較品の方が優れている

【0064】

【表4】

化粧品	製品の外観、 粘性、保型性	洗髪時の なめらかさ	櫛通 り性	さら さら 感	べたつき の無さ	すべり性、 なめらかさ
実施例21	△	△	○	○	—	—
実施例22	△	—	○	○	—	—
実施例23	△	—	○	○	○	—
実施例24	△	—	—	—	○	○
実施例25	△	—	—	—	○	○

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 6 1 K 7/06

C 0 8 B 30/00

37/00

// A 6 1 K 7/48

7433-4C

7433-4C

THIS PAGE BLANK (USPTO)